

10-0266060

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 등록특허공보(B1)(51) Int. Cl.⁸
H01L 21/30

(45) 공고일자 2000년11월04일

(11) 등록번호 10-0266060

(24) 등록일자 2000년06월20일

(21) 출원번호 10-1998-0016248

(65) 공개번호 특1998-006809

(22) 출원일자 1998년05월07일

(43) 공개일자 1999년12월05일

(30) 우선권주장 87-118898 1987년05월09일 일본(JP)

(73) 특허권자 도쿄오카요교 가부시키가이샤 나카네 히사시

일본국 카나가와현 카와사키시 나카하라쿠 나카마루코 150번지

(72) 발명자 사카모토 요시노리

일본국 카나가와현 카와사키시 반마루 스게 1조메 6-3

하기와라 요시오

일본국 도쿄도 기타쿠 타바타신마치 2조메 18-6

(74) 대리인 산중훈, 임옥순

심사관 : 김중진

(54) 실리콘계피막의 형성방법

요약

반도체소자나 액정표시패널의 제조에 있어서의 비교적 두꺼운 두께의 본 발명의 실리콘계피막의 형성방법은, 기판표면에 트리알콕시실란화합물의 부분 가수분해-축합생성물을 함유하는 도포액을 도포한 후 건조하는 공정을 소량의 전체두께의 도포막이 얻어질 때까지 반복하고 나서 350-500℃에서 최종소성처리를 행하는 공정으로 이루어진다. 본 발명에 의하면, 도포 및 건조의 수순사이에서 도포막의 자외선조사처리를 행하고, 건조의 도포 및 건조수순을 행하므로, 이러한 도포와 건조의 수순을 반복함으로써 형성된 도포층 간의 밀착성을 개선할 수 있고, 또한 피막에 있어서 결함이 발생하지 않는 여정도 얻을 수 있다.

도포도

도1

도2

도3의 구성요소 설명

도 1은 건조 및 가열처리의 연속단계에 있어서의 실리콘계피막의 적외선흡수스펙트럼도

도 2는 제조에 있어서 제조한 도포액으로부터 얻어진 교형물의 OAT곡선 및 TGA곡선을 표시한 그래프

도 3은 제조에 있어서 제조한 도포액으로부터 얻어진 교형물의 OAT곡선 및 TGA곡선을 표시한 그래프

본 발명의 상세한 설명

본 발명의 목적

본 발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 실리콘계피막을 기판상에 형성하는 방법에 관한 것으로, 특히, 반도체소자나 액정표시패널 등의 제조에 필수불가결한 평탄화막, 층간절연막, 보호막, 패하막, 다층레지스트층의 중간막 등에 이용되는 비교적 두께가 두꺼운 실리콘계피막을, 도포층간의 밀착성이 양호하고 또 편중 등의 결함이 없이, 기판의 표면에 도포조작을 반복함으로써 효율롭게 형성하는 방법에 관한 것이다.

종래, 각종 기판재료의 표면에 반도체소자나 액정표시패널 등의 제조에 필수불가결한 평탄화막, 층간절연막, 보호막, 패하막, 다층레지스트층의 중간막으로서 실리콘계피막을 형성하고 있었다.

이와 같은 실리콘계피막을 형성하는 방법에는, 기상성장법이나 도포조성액을 이용한 도포법이 있다. 전자의 기상성장법은, 반드시 매우 긴비싼 특수한 장치를 이용해서 기판표면에 실리콘을 기상으로부터 퇴적시켜 그 퇴적된 실리콘층을 성장시키는 방법으로, 이것은, 매우 긴비싼 장치를 필요로 하는 외에, 대량생산되는 반도체소자나 액정표시패널에 있어서는 생산성이 낮아 효율적이지 않다고 하는 결점을 지니고 있다.

한편, 후자의 도포법은, 알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 기판표면을 도포한 후, 해당 도포층을 건조·소성하여 피막의 형태로 실리콘을 본래의 위치에 형성시키는 것이다. 이 방법은 긴비싼 장치를 사용하지 않고도 효율성이 매우 높기 때문에 전자산업에서 널리 이용되고 있다.

이러한 실리콘계피막을 형성하기 위한 도포법에 사용되는 도포액으로서는, 예를 들면, 일본국 특허소 63-

241076호 공보에 개시되어 있는 바에 의하면, 테트라알콕시실란 혹은 저급알킬기로 치환 알킬알콕시실란을 알콕시올에 등의 유기용매에 용해하고, 이 용액중의 실란화합물의 알콕시기를 가수분해하여 촉매의 존재 하에 그의 부분가수분해-축합생성물을 형성하여 제조하고 있다. 이런 유형의 도포액은, 패턴의 정세도가 시브미크론(약 0.8 μ m) 또는 하프미크론(약 0.5 μ m) 정도인 4~16메가 DRAM의 반도체소자의 제조용의 미세패터닝공정에 있어서 유용하며 성능상 충분히 만족할 만한 결과를 부여하고 있었다.

한편, 현재의 전자산업에서는, 64메가 DRAM 및 1기가 DRAM보다도 집적도가 훨씬 높은 반도체소자의 생산이 요구되고, 그에 따라 반도체소자의 제조시의 포토라소그래피패터닝의 정세도는 0.35 μ m이하의 패턴해상도를 초월하는 미세한 것이 요구되고 있다.

그런데, 이러한 초미세화패터닝해상도를 지향하는 경향을 따르는 건지로부터, 상기 알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 도포액으로부터 형성된 실리카계피막에서는, 상층막과의 밀착성이 불량하여, 급속히르백현상의 발생에 의해 회로패리의 단락을 일으켜서, 반도체소자의 신뢰성을 저하시키고, 또한, 이러한 도포층은 0.35 μ m이하의 초미세패턴사이의 공간을 완전히 메꿀 수 없어, 소위 "기포(blowhole)"가 발생하는 바와 같은 문제를 일으킨다.

본 발명자들은 이러한 문제점을 해소하기 위하여 예의 연구를 행하여, 저농도의 실란용액중에 알콕시실란의 가수분해반응을 광범위하게 행함으로써 초미세포토리소그래피패터닝공정에 있어서의 실리카계피막형성물의 도포층을 제조하는 방법을 이미 제안하였으나, 이 도포층은 1회 도포조작에 의해 얻어지는 실리카계피막의 두께가 거의 100nm를 초과할 수 없어, 보다 두꺼운 두께의 실리카계피막을 얻고자 할 경우에는 도포액에 의한 도포조작 및 그 후의 건조공정을 수회 반복하지 않으면 안된다고 하는 결점이 있다. 이와 같은 도포조작의 반복은, 도포조작의 낮은 생산성은 말할 것도 없고, 도포층간의 밀착성이 항상 충분히 양호한 것은 아니며, 또한 하부의 도포층의 표면의 반발성의 결과로서 편류가 발생한다고 하는 다른 결점도 있다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

따라서, 본 발명은, 상기한 바와 같은 종래의 사정을 감안해서, 도포조작의 반복시 도포층간의 밀착성이 우수하고 편류등의 결점이 없는 비교적 두꺼운 두께의 실리카계피막을 기판의 표면에 효율적으로 형성하는 방법을 제공하는 것을 목적으로 한다.

즉, 본 발명의 기판의 표면에 실리카계피막을 형성하는 방법은,

- 유기용매중에 테트라알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 도포액을 기판의 표면에 도포해서 도포층을 형성하는 공정,
- 상기 도포층을 건조해서 건조된 도포막을 얻는 공정,
- 상기 건조된 도포막에 산화성 가제분위가중에서 자외선을 조사하여 실리온에 결합된 수소원자를 실란들의 히드록시기로 변환시키는 공정,
- 상기 (c)공정후의 도포막의 표면에 유기용매중에 테트라알콕시실란화합물을 함유하는 도포액을 도포해서 제 2도포층을 형성하는 공정,
- 상기 (a1)공정에서 형성된 제 2도포층을 건조하는 공정 및
- 상기 도포막을 불활성가제분위기중, 350~500℃범위의 온도에서 소성처리하는 공정을 구비한 것을 특징으로 한다.

상기 공정에서 얻어진 피막의 전체두께가 원하는 바와 같이 충분히 크지 않은 경우, 예를 들면 200nm이상으로 하고자 할 경우, 상기 (c)공정에서 (b1)공정을 왕하는 바대로 수회 반복해서 최종적으로 (d)공정을 수행하기 전에 소량의 전체두께를 지닌 피막을 형성한다.

발명의 구성 및 작용

상기 (a)~(d)공정으로 이루어진 본 발명의 방법에 있어서, 도포액은, 유기용매중에 테트라알콕시실란화합물을 용해해서 제조하고, 알콕시실란화합물의 가수분해반응은, 산촉매의 존재하에 상기 용액중에서 행하여 테트라알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 형성한다. 특정적으로, 본 발명의 방법에 이용된 도포액에 함유된 테트라알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물은, 도포액중의 막형성을 고형성분의 일종량분석에 있어서 용량증가가 발견되는 염분성의 거동을 나타낼 필요가 있다.

일본국 특허 제 2561979호에는, 수소실세스퀴옥산수지를 함유하는 용액을 기판표면에 도포하고, 이 도포층에 자외선을 포함하는 간섭성 광을 조사하여, 기판표면에 실리카계피막을 형성하는 방법이 제안되어 있다. 그러나, 이 방법에서는, 급속히르백현상에 의해 수소실세스퀴옥산수지의 도포층이 실리카계피막으로 전환되어, SI-가결합을 파괴하고 SI-해결합으로 변화시킨다.

이에 대해서, 본 발명의 방법의 목적으로서는, 도포층 본래의 본체에 SI-가결합을 잔존시키도록 가능한 한 도포층의 가장 표면층만을 SI-가결합에서 SI-해결합으로 변화시킴으로써, 도포층간의 밀착성을 향상시켜 실리카계피막의 전층의 밀착을 방지하기 위한 것이다.

기판표면을 도포해서 실리카계피막을 형성하기 위한 도포액은, 유기용매중에 용해된 테트라알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 용액이다.

상기 도포액의 제조에 이용가능한 탄소수 1~4개를 지닌 알콕시기의 테트라알콕시실란화합물의 예로서는, 트리에톡시실란, 트리에톡시실란, 트라이프로폭시실란, 트라이부톡시실란, 디에톡시모노에톡시실란, 디프로폭시모노에톡시실란, 디부톡시모노에톡시실란, 디부톡시프로폭시실란, 디에톡시모노에톡시실란, 디에톡시모노프로폭시실란, 디에톡시모노부톡시실란 등을 들 수 있고, 이들 중에서, 트리에톡시실란, 트리에톡시실란, 트라이프로폭시

실란 및 트리알콕시실란이 바람직하며, 특히, 트리메톡시실란 및 트리에톡시실란이 가장 바람직하다. 마를 트리알콕시실란화합물은 단독으로 이용해도 되고, 필요에 따라 2종이상을 조합해서 이용해도 된다.

또, 트리알콕시실란화합물이 가수분해된 상기 유기용제로서는 특히 제한은 없고, 알릴렌글리콜디알릴에테르가 바람직하다. 이런 유형의 유기용제는, 트리알콕시실란화합물로부터 종래의 도포액을 제조하는 데 이용되는 알콜용제와는 달리, 촉발하는 트리알콕시실란화합물중의 Si-기결합의 분해반응 및 트리알콕시실란화합물의 가수분해에 의해 형성된 실란올의 Si-아기가 알콕시기로 되돌아가는 반응을 억제하여 용액의 점도에 의한 트라블을 저감할 수 있다.

도포액의 용제로서 적합한 알릴렌글리콜 디알릴에테르의 예로서는, 에틸렌글리콜디알릴에테르, 에틸렌글리콜디메틸에테르, 에틸렌글리콜디프로필에테르, 에틸렌글리콜디부틸에테르, 디에틸렌글리콜디메틸에테르, 디에틸렌글리콜디프로필에테르, 디에틸렌글리콜디부틸에테르, 프로판렌글리콜디메틸에테르, 프로판렌글리콜디에틸에테르, 프로판렌글리콜디프로필에테르, 프로판렌글리콜디부틸에테르 등을 들 수 있고, 이들 중에서 에틸렌글리콜 또는 프로판렌글리콜의 디알릴에테르가 바람직하며, 특히 에틸렌글리콜 또는 프로판렌글리콜의 디메틸에테르가 가장 바람직하다. 이들 용제는 단독으로 이용해도 되고, 또는 필요에 따라 2종이상을 혼합해서 이용해도 된다. 또, 도포액의 제조에 사용되는 용제의 양은 트리알콕시실란화합물 1몰당, 용량 10~30몰의 범위이다.

본 발명의 방법에 이용되는 도포액은, 상기 유기용제중에 용해된 트리알콕시실란화합물의 부가수분해-촉발성분용액이지만, 특히 용매제거술의 용액중에 함유된 밀연성용 고형물이 열중량분석에 있어서 특정한 중량상승기거동을 나타내는 것이 바람직하다. 또, 특징적으로, 본 발명의 방법에 이용되는 도포액은, 적외흡수스펙트럼에 있어서 파수 3000cm⁻¹근방에 적외흡수띠가 있다. 이를 특징은, 열중량분석에 있어서 중량상승의 거동을 나타내는 동시에, 적외흡수스펙트럼에 있어서 잔존 알콕시기의 실질적인 양의 존재를 표시하는 파수 3000cm⁻¹근방에 적외흡수띠를 지니는 예를 들면 일본국 특허명 4-216827호 공보에 개시된 바와 같은 종래의 도포액과는 현저하게 다르다.

본 발명의 방법에 이용되는 도포액의 바람직한 제조방법은 다음과 같다.

우선, 상기 알릴렌글리콜디알릴에테르를 용매로, 트리알콕시실란화합물, SiO₂로 환산해서 1~5중량%, 바람직하게는 2~4중량%의 양으로 용해한다. 이와 같이 해서 제조한 반응혼합물중의 트리알콕시실란의 농도가 너무 높게 되면, 일어난 도포액에 필연적으로 결화가 일어나 보존안정성이 나빠진다. 이 현상의 메카니즘은, 명확하지는 않지만, 반응혼합물중의 트리알콕시실란의 농도가 낮은 경우 가수분해반응이 완전한 속도로 진행하여, Si-기결합의 과도한 분해를 방지하며, 합리실록산의 소위 사다리구조의 형성을 용이하게 하기 때문인 것으로 추정된다.

다음에, 상기 반응혼합물에 물을 첨가하여 트리알콕시실란의 가수분해반응을 행한다. 이 때, 반응혼합물에서의 물의 첨가량은 트리알콕시실란화합물 1몰당 2.5~3.0몰, 바람직하게는 2.8~3.0몰로 하는 것이 가수분해반응을 고속으로 행할 수 있으므로 유리하다. 상기 물의 첨가량이 너무 적으면, 도포액의 보존안정성이 충분히 높더라도, 가수분해반응이 충분히 진행할 수 없어, 가수분해성성분중의 유기성분의 잔류량이 과도하게 많아져서, 실리카게피막형성시의 가스발생량이 증가하게 된다. 또, 반응혼합물에서의 물의 첨가량이 너무 많으면, 도포액의 보존안정성이 저하된다.

또, 반응혼합물중의 트리알콕시실란화합물의 가수분해반응은 산촉매의 존재하에 행하나, 이때, 촉매로서의 산성화합물은 특히 한정되지 않고, 종래 이런 유형의 실리카게도포액제조에 사용되는 유기산이나 무기산으로부터 선택할 수 있다. 적절한 산성 화합물의 예로서는, 유기산으로서, 아세트산, 프로피온산, 부티르산, 등을 들 수 있고, 무기산으로서, 염산, 질산, 황산, 인산 등을 들 수 있으나, 특히 질산이 바람직하다.

상기 반응혼합물에서의 산첨가량은 1~200중량ppm, 바람직하게는 1~40중량ppm이다. 이때, 산은 반응혼합물에 별도로 첨가하거나, 또는 물과 혼합해서 첨가하여 가수분해반응시킨다.

트리알콕시실란화합물의 가수분해반응은, 실온에서 70℃까지 범위의 온도에서, 알릴렌글리콜디알릴에테르중의 트리알콕시실란화합물용액속에 산을 함유하는 가수분해용 물을 적하해서 첨가함으로써 행하는 것이 바람직하며, 이 가수분해반응은 용량 5~100시간이내에서 완료한다.

물론, 트리알콕시실란의 가수분해반응의 부산물로서 알콜이 생성된다. 따라서, 가수분해반응후의 반응혼합물은, 초기에는 알릴렌글리콜디알릴에테르단독이지만, 트리알콕시실란화합물의 가수분해성성분에 대해서, 용매의 일부를 알콜로 반드시 함유한다. 반응혼합물중의 알콜은, 본 발명의 방법에서 이용하는 도포액에 있어서 15중량%이하, 바람직하게는 8중량%이하가 되도록 가능한 한 완전히 제거하는 것이 중요하다. 반응혼합물로부터 알콜의 제거는, 진공도 30~300mmHg, 바람직하게는 50~200mmHg, 온도 20~50℃에서 2~6시간 감압증류시킴으로써 행한다. 알콜의 잔류함량이 도포액중에 너무 많으면, Si-기결합이 알콜과 반응해서 알콕시기를 생성하여, 실리카게피막형성도중에 가스발생량이 증가하므로, 균열형성가능성이 저하된다.

또, 본 발명의 (a)공정에 있어서, 진술한 바와 같은 방법으로 제조한 도포액으로 가전재료의 표면을 도포한다. 본 발명의 방법을 실시하는 기판재료로서는 특히 제한은 없고, 본 발명에 의해 형성되는 실리카게피막은 예를 들면, 실리콘에이퍼상에 알루미늄의 금속화물배선층을 지닌 중간절연막으로서, 실리콘에이퍼상에 금속배선층을, 또 그 위에 폴리이미드층에 의해 중간절연층을 형성한 중간절연막으로서, 다층배선시스템에 있어서의 하부배선시스템층상의 중간막으로서, 유리판상에 금속층을 지닌 휘장시프타막으로서, 유리판상에 ITD(인듐주석산화물)등의 투명층의 도전층을 지닌 보호막 또는 배향막 등으로서 이용할 수 있다.

도포방법은 특히 제한되지 않고, 예를 들면, 스프레이도포, 스크도포, 침지도포, 롤러도포방법을 들 수 있으나, 반도체소자의 제조에 있어서 물상의 종래의 방법에서는 스크도포법이 이용된다.

본 발명의 (b)공정에 있어서는, (a)공정에서 형성된 도포층에 가열에 의한 건조를 실시하여 해당 도포층

으로부터 용제를 휘산시켜 기판표면상에 고형의 도포막을 형성한다. 이 건조처리는, 그 가열수단, 온도 및 시간 등에 대해서는 특히 제한은 없지만, 일반적으로는, 도포막으로 도포된 기재재료를 80~300℃의 온도의 핫플레이트상에서, 대기중 또는 질소 등의 불활성 기체분위기하에서 1~8분간 가열하면 된다. 도포층의 건조를 위한 가열처리는 3단계이상, 바람직하게는 3~6단계로, 단계적으로 승온하는 것이 유리하다. 예를 들면, 가열처리는, 1회차는 80~120℃에서 30초~2분간, 2회차는 130~220℃에서 30초~2분간, 3회차는 230~300℃에서 30초~2분간 순차 행한다. 이와 같이 해서 건조해서 기판표면상의 고형의 도포막은 균일하고 평활한 표면을 지닌다.

본 발명의 방법의 (c)공정에 있어서는, 이와 같이 해서 건조된 기판표면상의 도포막에, 대기중의 산화성 기체분위기하에서 자외선을 조사한다. 자외선의 파장은, 10~400nm, 바람직하게는 180~260nm의 원자외 영역일 필요가 있다. 또, 도포막의 자외선조사는, 10초~3분, 바람직하게는 30초~1분간 행하여 조사량이 20~2000mJ/cm², 바람직하게는 500~1500mJ/cm²가 되도록 한다.

상기 (c)공정에서의 자외선조사처리중의 기판의 온도는, 실리콘계피막층의 반응의 형성에는 그다지 영향을 주지 않더라도 실온에서 250℃로 유지하는 것이 바람직하다. 온도가 너무 높으면, 피막의 Si-H결합이 파괴되어 산화결합으로 변환된다. 즉, (b)공정의 핫플레이트상에서의 건조처리를 실시한 기판은, 자외선조사전에 핫플레이트로부터 옮겨 실온까지 냉각시켜도 되나, 온도가 그다지 높지 않으면 그대로 (c)공정에서 자외선조사처리해도 된다.

본 발명의 (c)공정에서의 자외선조사에 의해, 건조된 도포막의 가장 표면층의 Si-H결합을 산란을기, 즉 Si-에로 변환시켜, 이 도포막의 상층과의 밀착성을 향상시킨다.

상기 자외선조사 공정인 (c)공정후에, (a)공정의 제 1도포와 마찬가지로 (a1)공정에서 제 2도포층을 행하여 제 2도포층을 형성하고, 이어서 (b1)공정의 제 2건조처리를 행한다.

상기 (a)~(b1)공정층의 도포막의 두께가 목적으로 하는 바와 같이 충분히 두껍지 않을 경우에는, (c)~(b1)공정층을 포함한 처리수순을 적어도 1회 또는 수회반복해서 최후로 (d)공정층 행하기 전에 도포막의 두께를 원하는 바대로의 두께로 한다. 즉, (c)공정의 자외선조사에 의해 형성된 도포막상에, (a1)공정의 제 2도포조작에 의해 도포막의 제 2도포층을 형성하므로, 제 1도포 및 건조에 의해 형성된 도포층과 제 2도포 및 건조에 의해 형성된 도포층간의 양호한 밀착성을 얻을 수 있다.

본 발명의 방법의 최종공정인 (d)공정은, (a)~(b1)공정에 의해, 또는 (c) 내지 (b1)공정으로 이루어진 수순의 2회이상의 반복에 의해 형성된 기판표면상의 도포막의 가열처리이다. 이때의 가열처리는, 질소 등의 불활성 기체분위기중, 350~500℃범위의 온도에서 10~90분간 열처리하여 균일하고 치밀한 실리콘계피막을 얻는다. 가열온도가 너무 낮거나 가열시간이 너무 짧으면, 충분히 치밀한 피막을 얻을 수 없는 한편, 가열온도가 너무 높거나 가열시간이 너무 길면, Si-H결합이 파괴되므로, 마찬가지로 치밀한 피막을 얻을 수 없다.

상기 처리에 의해 얻어진 실리콘계피막의 두께는 200nm이상이면 되고, 특수한 목적을 위해 필요로 되는 800nm까지도 초과할 수 있다.

이와 같이 해서 최종적으로 얻어지는 실리콘계피막의 전체두께는, 도포막의 고형분농도와 도포방법 뿐만 아니라 최종공정 (d)이전에 (c)~(b1)공정으로 이루어진 수순의 수회 반복에 의해 소정의 두께로 증가시킬 수 있으나, 수순의 수회 반복은, 생산물의 양호한 생산량(throughput)을 얻는 것에서는 당연히 바람직하지 않으므로, (c)~(b1)공정의 1회반복후 (d)공정을 행함으로써 가능한 한 두꺼운 두께가 얻어질 수 있는 도포막 및 도포층을 이용하는 것이 바람직하다.

본 발명의 방법을 이상 설명한 방법에 따라 적절하게 수행하면, 도포층간의 밀착성이 우수하고, 잔존이 있는 두께 200nm이하의 실리콘계피막을 효율하게 형성할 수 있다.

또, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 실리콘계피막은, 실리콘웨이퍼상에 형성된 알루미늄의 금속회로배선층상의 종가철연막으로서, 금속회로배선층상에 풀라드마 CVD법에 의해 형성된 용가철연막상에 형성된 평탄화층으로서, 다층레지스트법에 있어서의 하부레지스트층과 상부레지스트층사이에서 형성된 종가철연막으로서, 액정표시패널제조시의 유리판상에 형성된 ITD층의 투과성 도전막상의 보호막으로서, 액정의 배향성을 향상시키기 위하여 형성된 배향막 등으로서 유용하다.

다음에, 본 발명의 방법에 대해서는, 실시예 및 비교예에서 이용되는 도포액의 제조방법을 먼저 설명하고, 이어서 실시예 및 비교예를 통해 보다 상세히 설명한다.

제조예 1

SiO₂로 환산해서 3중량%의 농도에 해당하는 트리메톡시실란 73.9g(0.45몰)을 에틸렌글리콜디메틸에테르 602.0g(9.0몰)에 교반하에 용해해서 반응혼합물을 제조하고, 이 반응혼합물에, 잔한 질산 5중량ppm으로 산성화한 물 24.3g(1.35몰)을 서서히 교반하에 적하한 후, 약 3시간 계속 교반하고 나서, 실온에서 6일간 발치하였다.

다음에, 이 반응혼합물을 120~140mPa, 40℃에서 1시간 감압증류하여, 불활성 질소, 8중량%의 에틸알콜 1중량%를 함유하는 도포액을 얻었다.

이와 같이 해서 얻어진 도포액의 일부를 건조로속에서 140℃, 60분간 가열하고 건조해서, 얻어진 고형물을 분말로 분쇄하고, 10℃/분의 승온속도에서 장치의 백금배터치에서 열분해하여, 도 2의 각 곡선으로 표시한 바와 같은 열중량분석(TGA)곡선 및 시차열분석(DTA)곡선을 기록하였다. TGA곡선으로부터 얻어진 바와 같이, 시료의 중량증가는 약 350℃에서 시작하여, 800℃에 이른 후의 전체중량증가는 약 4.0%였다.

제조예 2

일본국 특개평 4-216827호 공보의 예 92) 마찬가지로 해서, 4.0g(0.024몰)의 트리메톡시실란, 12.2g의 이소프로필알콜, 4.0g의 n-부틸알콜 및 5%산용액을 1방울 함유하는 0.33g(0.018몰)의 물을 혼합해서 얻은

반응온도를 60~75℃의 온도로 가열하고, 이 온도에서 교반하여 30분간 유지한 후, 냉각하여 제 2도포막을 얻었다.

이와 같이 해서 제조한 도포막에 함유된 고형물의 열분석을, 상기 제2도포막과 마찬가지로 제 1과 마찬가지로 방법으로 행하여 도 8에 TGA 및 DTA곡선으로 표시한 결과를 얻었다. 이 결과에 있어서, 시료는 800℃에 이르면 약 9.3%의 중량감소가 확인되었다.

실시예 1

기관으로서, 표면상에 알루미늄의 금속회로배선층과, 그 위에 반응가스로서의 테트라에톡시실란으로 CVD법에 의해 형성된 실리콘기질의 절연층을 구비하고, 표면상에 1.0μm높이의 패턴형상 단차를 지니는 반도체 실리콘웨이퍼를 이용해서, 이 기관표면상에, 제2도포막에서 제조한 도포막을, 2000rpm으로 회전하는 스피너상에서 10초간 균일하게 도포한 후, 환원미트상에서 처음에는 100℃에서 1분간, 다음에는 200℃에서 1분간, 최종으로는 300℃에서 1분간 단계적으로 승온해서 180nm두께의 건조된 도포막을 얻었다.

상기 가열처리전, 그리고, 상기 단계적인 가열처리에 있어서의 100℃가열 후, 200℃가열 후, 300℃가열 후의 상기 기관표면상의 도포막의 적외율수스펙트럼을 도 1에 각각 I, II, III 및 IV로 표시하였다. 이들 스펙트럼으로부터 명백한 바와 같이, 파수 840cm⁻¹ 부근과 2250cm⁻¹ 부근에서 Si-H결합에 기인하는 강한 흡수띠가 발견되었다.

다음에, 상기와 같이 형성된 도포막을 지닌 기관을, 실온까지 냉각하고, 상기 기관표면상의 도포막에, 자외선조사장치(Deep UV Processor; 노른엔지니어링)로부터 방출된 파장 185~254nm의 원자외선을 포함하는 자외선조사, 1200mJ/cm²의 조사량이 되도록 대기중에서 1분간 조사하였다.

그후, 상기에서 사용한 바와 동일한 도포막을, 상기 제 1도포, 건조 및 자외선조사에 의해 얻어진 도포막에 제2도포하여, 얻어진 제 2도포막을 상기와 마찬가지로 건조한 후, 질소가스분위기중, 450℃에서 30분간 소성처리하여, 전체 두께가 약 500nm인 실리콘계피막을 얻었다.

상기 450℃에서의 소성처리전전의 도포막에 대해, 광학현미경으로 잔류의 발생유무를 관찰한 바, 잔류는 없었고, 도포 및 건조를 2회 반복해서 형성한 도포층간의 밀착성은 양호하였다. 또, 450℃에서의 소성처리후의 실리콘계피막에 대해 적외율수분광장도측정을 행한 바, 도 1의 스펙트럼V로 표시한 결과가 얻어졌다. 이 결과로부터, 840cm⁻¹ 부근과 2250cm⁻¹ 부근에서 Si-H결합에 기인하는 흡수띠가 나타나는 것을 알 수 있었다.

실시예 2

실시예 1의 제 2도포 및 제 2건조처리를 행한 후, 제 2자외선조사, 제 3도포 및 제 3건조처리를 행하고 나서, 최종적으로 450℃에서의 소성처리를 행하였다. 이와 같이 해서 얻어진 실리콘계피막의 전체두께는 750nm였고, 잔류는 없었다.

비교예 1

실시예 1에 있어서 건조된 도포막의 자외선조사를 행하지 않은 이외에는 실시예 1과 마찬가지로 해서, 전체두께가 500nm인 실리콘계피막을 얻었다. 이 실리콘계피막은, 광학현미경에 의한 관찰결과, 잔류를 포함하고 있었으며, 기관표면에 대한 밀착성은 불량한 것으로 확인되었다.

비교예 2

실시예 2에 있어서 2회 행한 건조된 도포막의 자외선조사를 생략한 이외에는 실시예 2와 마찬가지로 해서 전체두께가 750nm인 실리콘계피막을 얻었다. 이 피막은 광학현미경관찰결과 잔류를 포함하고 있었고, 기관표면에 대한 밀착성이 불량하였다.

발명의 효과

본 발명의 방법들 이상 설명한 방법들에 따라 적절하게 수행하면, 도포층간의 밀착성이 우수하고, 잔류이 없는 두께 200nm이상의 실리콘계피막을 효율적으로 형성할 수 있다.

또, 본 발명의 방법에 의해 얻어진 실리콘계피막은, 실리콘웨이퍼상에 형성된 알루미늄의 금속회로배선층상의 용관절연막으로서, 금속회로배선층상에 플라즈마 CVD법에 의해 형성된 용관절연층상에 형성된 용관화층으로서, 다층구조를 이루고 있어서의 하부층과 상부층사이에서 형성된 중간막으로서, 액정표시패널제조시의 유리판상에 형성된 ITO등의 투과성 도전막상의 보호막으로서, 액정의 배향성을 향상시키기 위하여 형성된 배향막 등으로서 유용하다.

(57) 청구의 범위

청구항 1

기관의 표면상에 실리콘계피막을 형성하는 방법에 있어서,

- 유기용제중에 트리알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 도포액을 기관의 표면에 도포해서 도포층을 형성하는 공정,
- 상기 도포층을 건조해서 건조된 도포막을 얻는 공정,
- 상기 기관표면상의 건조된 도포막에 산화성 기체분위기중에서 자외선을 조사하는 공정,
- 상기 (c)공정후의 도포막의 표면에 유기용제중에 트리알콕시실란화합물의 부분가수분해-축합생성물을 함유하는 도포액을 도포해서 제 2도포층을 형성하는 공정.

(b1) 상기 (a1)공정에서 형성된 제 2도포층을 건조해서 제 2의 건조된 도포막을 얻는 공정 및
(d) 상기 건조된 도포막을 불활성기체분위기중, 350~500℃범위의 온도에서 소성처리하는 공정을 구비한
것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 2

제 1항에 있어서, 상기 (d)공정전에 (c)공정, (a1)공정 및 (b1)공정으로 이루어진 수순을 적어도 1회 반복하는 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 3

제 1항에 있어서, 상기 트리알콕시실란은 트리메톡시실란 또는 트리에톡시실란인 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 4

제 1항에 있어서, 상기 도포액중의 유기용제는 알킬렌글라콜디알킬에테르인 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 5

제 1항에 있어서, 상기 도포액은 15중량%이하의 알콜을 함유하고 있는 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 6

제 1항에 있어서, 상기 (b)공정 및 (b1)공정의 건조는 300℃이하의 온도에서 행하는 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 7

제 1항에 있어서, 상기 (c)공정에서 사용한 자외선은 파장 180~260nm범위의 원자외선을 포함하는 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 8

제 1항에 있어서, 상기 (c)공정에서의 기판의 온도는 250℃이하인 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 9

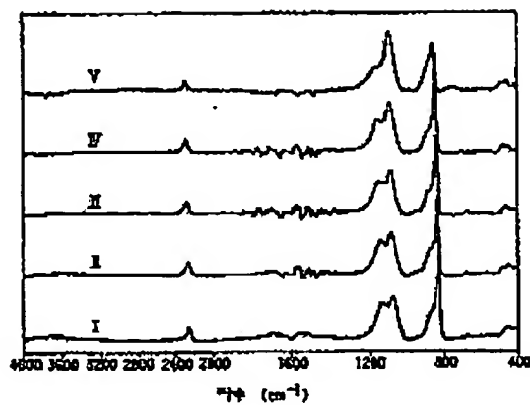
제 1항에 있어서, 상기 (c)공정에서의 자외선조사는, 20~2000mJ/cm²범위의 조사량이 되도록 행하는 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

항구항 10

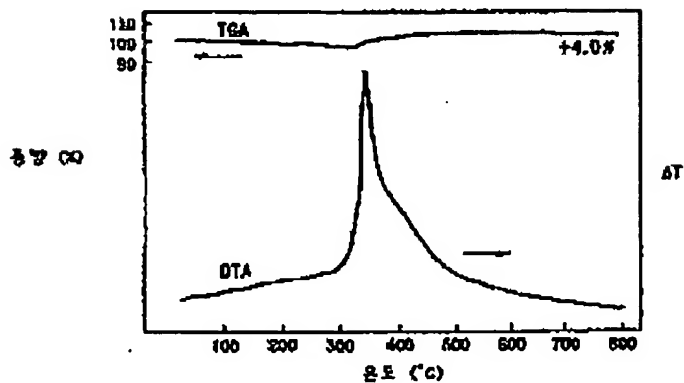
제 1항에 있어서, 상기 (d)공정에서의 소성처리시간은 10~90분범위내인 것을 특징으로 하는 실리콘계피막의 형성방법.

도면

EB1

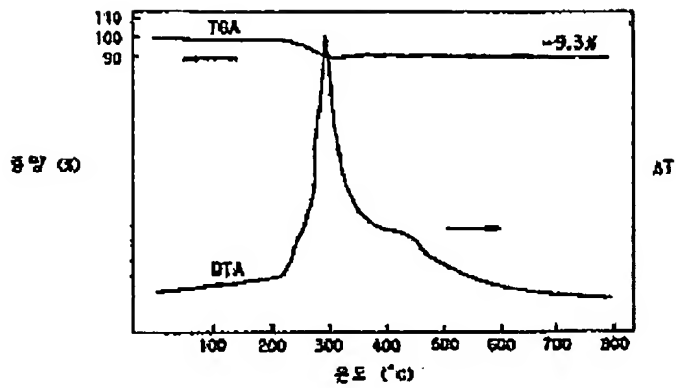


EB2



B-7

EBS



**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☐ FADED TEXT OR DRAWING
- ☐ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☐ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.